



WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro

PCT
INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

<p>(51) Internationale Patentklassifikation ⁷ : C08F 26/02, 8/12, D21H 17/37, 21/10</p>	A1	<p>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 00/27893</p> <p>(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 18. Mai 2000 (18.05.00)</p>
<p>(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP99/08284</p> <p>(22) Internationales Anmeldedatum: 30. Oktober 1999 (30.10.99)</p> <p>(30) Prioritätsdaten: 198 51 024.1 5. November 1998 (05.11.98) DE</p> <p>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE).</p> <p>(72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): NEGELE, Anton [DE/DE]; Platanenweg 2, D-67146 Deidesheim (DE). GAUWEILER, Werner [DE/DE]; Paul-Münch-Strasse 7, D-67363 Lustadt (DE). MEIXNER, Hubert [DE/DE]; Edigheimer Strasse 45, D-67069 Ludwigshafen (DE). MAHR, Norbert [DE/DE]; Zeppelinweg 2, D-67117 Limburgerhof (DE). RÜBENACKER, Martin [DE/DE]; Ahornweg 37, D-67122 Altrip (DE).</p> <p>(74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT; D-67056 Ludwigshafen (DE).</p>		
<p>(81) Bestimmungsstaaten: JP, KR, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p>Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i></p>		
<p>(54) Title: AQUEOUS DISPERSIONS OF WATER-SOLUBLE POLYMERS OF N-VINYL CARBOXYLIC ACID AMIDES, METHOI FOR THE PRODUCTION AND USE THEREOF</p>		
<p>(54) Bezeichnung: WÄSSRIGE DISPERSIONEN VON WASSERLÖSLICHEN POLYMERISATEN VON N-VINYLCARBONSÄUREAMIDEN, VERFAHREN ZU IHRER HERSTELLUNG UND IHRE VERWENDUNG</p>		
<p>(57) Abstract</p> <p>Aqueous dispersions of water-soluble polymers of N-vinyl carboxylic acid amides that comprise the following in relation to 100 parts by weight of water: (A) 5-80 parts by weight of a water-soluble polymer containing N-vinylformamide and/or N-vinyl acetamide with particle sizes ranging from 50 nm to 2 µm and (B) 1-50 parts by weight of at least one polymer dispersion agent that is incompatible with the water-soluble polymers (A) in an aqueous solution. The invention also relates to a method for the production of said dispersions by polymerization of (A) 5-80 parts by weight of N-vinyl formamide and/or N-vinylacetamide, optionally together with other monoethylenically unsaturated monomers that form water-soluble polymers, and (B) 1-50 parts by weight of at least one polymer dispersion agent that is incompatible with the polymers formed from the monomers (A) in an aqueous solution, in 100 parts by weight of water at temperatures ranging from 30-95 °C in the presence of 0.001-5.0 wt. % in relation to the monomers used. The invention further relates to the use of aqueous dispersions of water-soluble polymers as dehydrating agents.</p>		
<p>(57) Zusammenfassung</p> <p>Wässrige Dispersionen von wasserlöslichen Polymerisaten von N-Vinylcarbonsäureamiden, die auf 100 Gew.-Teile Wasser, 5 bis 80 Gew.-Teile eines wasserlöslichen N-Vinylformamid- und/oder N-Vinylacetamid-Einheiten enthaltenden Polymerisats Teilchengrößen von 50 nm bis 2 µm und (B) 1 bis 50 Gew.-Teile mindestens eines polymeren Dispergiemittels enthalten, das mit wasserlöslichen Polymerisaten (A) in wässriger Lösung unverträglich ist, Verfahren zur Herstellung der Dispersionen durch Polymerisation von (A) 5 bis 80 Gew.-Teilen, N-Vinylformamid und/oder N-Vinylacetamid, gegebenenfalls zusammen mit anderen monoethylenisch ungesättigten Monomeren, die damit wasserlösliche Polymerisate bilden, und (B) 1 bis 50 Gew.-Teilen mindestens eines Polymerdispersiemittels, das mit den aus den Monomeren (A) entstehenden Polymeren in wässriger Lösung unverträglich ist, in 100 Gew.-Teilen Wasser bei Temperaturen von 30 bis 95 °C in Gegenwart von 0,001 bis 5,0 Gew.-%, bezogen auf die angesetzten Monomeren, Verwendung der wässrigen Dispersionen von wasserlöslichen Polymeren als Entwässerungs-, Flockungs- und Retentionsmittel sowie Naß- und Trockenfestigkeitsmittel und als Fixiermittel bei der Herstellung von Papier.</p>		

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss d
PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidsschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland			TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	ML	Mali	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MN	Mongolei	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MR	Mauritanien	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MW	Malawi	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	MX	Mexiko	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NE	Niger	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NL	Niederlande	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NO	Norwegen	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	NZ	Neuseeland		
CM	Kamerun			PL	Polen		
CN	China	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CU	Kuba	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CZ	Tschechische Republik	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
DE	Deutschland	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DK	Dänemark	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
EE	Estland	LR	Liberia	SG	Singapur		

Wäßrige Dispersionen von wasserlöslichen Polymerisaten von N-Vinylcarbonsäureamiden, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung

5

Beschreibung

Die Erfindung betrifft wäßrige Dispersionen von wasserlöslichen Polymerisaten von N-Vinylcarbonsäureamiden, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung bei der Papierherstellung.

10 Aus der EP-A-01 83 466 ist ein Verfahren zur Herstellung von wäßrigen Dispersionen von wasserlöslichen Polymeren bekannt, wobei man kationische Monomere wie beispielsweise mit Benzylchlorid quaternierte Dialkylaminoalkylacrylamide in einer wäßrigen Salz-

15 lösung in Gegenwart eines polymeren Dispergiermittels polymerisiert. Als Dispergiermittel werden beispielsweise Polyole, Polyalkylenether, Alkalisalze der Polyacrylsäure und Alkalisalze von Poly-2-acrylamido-2-methylpropansulfonsäure verwendet. Die Salzkonzentration im Polymerisationsmedium beträgt vorzugsweise

20 15 Gew.-% bis zur Sättigungsgrenze.

Aus der DE-A-44 30 069 sind wäßrige, lösungsmittelfreie Dispersionen von kationischen Polymerisaten bekannt, die als Leimungs-

25 mittel für Papier verwendet werden. Die Polymeren werden durch radikalische Polymerisation von kationischen Monomeren gegebenenfalls in Mischung mit anderen Monomeren in Lösung, Dispersion oder Substanz hergestellt.

30 Aus der DE-A 195 32 229 ist ein Verfahren zur Herstellung niedrigviskoser, wasserlöslicher Polymerdispersionen bekannt. Bei diesem Verfahren werden wasserlösliche Monomere in Mischung mit einer vernetzungsfähigen N-Methylolverbindung in wäßriger Lösung in Gegenwart mindestens eines polymeren Dispergiermittels polymerisiert, wobei das resultierende Polymerisat mit dem Dispergiermittel unverträglich ist. Die so erhaltenen Dispersionen werden

35 als Flockungsmittel verwendet.

Aus der WO-A-97/30094 ist ein Verfahren zur Herstellung von Dispersionen wasserlöslicher kationischer Vinylpolymerer bekannt,

40 wobei man wasserlösliche, kationische hydrophob modifizierte Vinylmonomere oder wasserlösliche, nichtionische, hydrophobe Vinylmonomere mit wasserlöslichen, kationischen und/oder wasserlöslichen neutralen Vinylmonomeren in wäßrigen Salzlösungen unter Verwendung eines wasserlöslichen Initiators in Gegenwart von Stabilisatoren polymerisiert, die aus einem Pfropfcopolymer bestehen,

45 das als Pfropfgrundlage Polyethylenoxid und als Seitenketten auf-

gepfropfte kationische Vinylmonomere enthält. Gegenstand der WO/A 97/34933 sind wäßrige Dispersionen von hochmolekularen, nichtionischen oder anionischen Polymeren, die durch Polymerisation der Monomeren in einer gesättigten Salzlösung unter Zusatz eines anionischen, wasserlöslichen Polymerstabilisators hergestellt werden. Bevorzugt eingesetzte Monomere sind Acrylamid und Acrylsäure.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, wäßrige Dispersionen, die praktisch frei von stabilisierenden anorganischen Salzen sind, aus wasserlöslichen Polymerisaten zur Verfügung zu stellen.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst mit wäßrigen Dispersionen von wasserlöslichen Polymerisaten des N-Vinylformamids- und/oder des N-Vinylacetamids, wenn die Dispersionen, bezogen auf 100 Gew.-Teile Wasser,

(A) 5 bis 80 Gew.-Teile eines wasserlöslichen N-Vinylformamid- und/oder N-Vinylacetamid-Einheiten enthaltenden Polymerisats mit Teilchengrößen von 50 nm bis 2 µm und

(B) 1 bis 50 Gew.-Teile mindestens eines polymeren Dispergiermittels enthalten, das mit den wasserlöslichen Polymerisaten (A) in wäßriger Lösung unverträglich ist.

Die wäßrigen Dispersionen von wasserlöslichen Polymerisaten enthalten vorzugsweise, bezogen auf 100 Gew.-Teile Wasser,

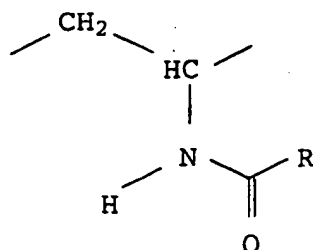
(A) 10 bis 50 Gew.-Teile eines wasserlöslichen N-Vinylformamid- und/oder N-Vinylacetamid-Einheiten enthaltenden Polymerisats und

(B) 5 bis 40 Gew.-Teile mindestens eines polymeren Dispergiermittels, das mit den wasserlöslichen Polymerisaten (A) in wäßriger Lösung unverträglich ist.

Besonders bevorzugt sind solche Dispersionen, die als Komponente (A) Homopolymerisate des N-Vinylformamids enthalten. N-Vinylformamid- und N-Vinylacetamideinheiten können mit Hilfe der folgenden Formel charakterisiert werden:

3

5



(I),

in der R = H oder CH₃ bedeutet.

10

Die wasserlöslichen N-Vinylformamid- und/oder N-Vinylacetamid-Einheiten enthaltenden Polymerisate können gegebenenfalls 1 bis 80, vorzugsweise 5 bis 30 Gew.-% an weiteren Monomeren copolymerisiert enthalten. Solche Monomere sind beispielsweise monoethylenisch ungesättigte Carbonsäuren mit 3 bis 8 C-Atomen wie Acrylsäure, Methacrylsäure, Dimethacrylsäure, Ethacrylsäure, Maleinsäure, Citraconsäure, Methylenmalonsäure, Allylessigsäure, Vinyllessigsäure, Crotonsäure, Fumarsäure, Mesaconsäure und Itaconsäure. Aus dieser Gruppe von Monomeren verwendet man vorzugsweise Acrylsäure, Methacrylsäure, Maleinsäure oder Mischungen der genannten Carbonsäuren. Die monoethylenisch ungesättigten Carbonsäuren werden entweder in Form der freien Säuren oder in Form ihrer Alkalimetall-, Erdalkalimetall- oder Ammoniumsalze bei der Copolymerisation eingesetzt. Zur Neutralisation der freien Carbonsäuren verwendet man vorzugsweise Natronlauge, Kalilauge, Soda, Pottasche, Natriumhydrogencarbonat, Magnesiumoxid, Calciumhydroxid, Calciumoxid, gasförmiges oder wäßriges Ammoniak, Triethylamin, Ethanolamin, Diethanolamin, Triethanolamin, Morpholin, Diethylentriamin oder Tetraethylenpentamin.

30

Weitere geeignete Comonomere sind beispielsweise die Ester, Amide und Nitrile der oben angegebenen Carbonsäuren, z.B. Acrylsäuremethylester, Acrylsäureethylester, Methacrylsäuremethylester, Methacrylsäureethylester, Hydroethylacrylat, Hydroxypropylacrylat, Hydroxybutylacrylat, Hydroxyethylmethacrylat, Hydroxypropylmethacrylat, Hydroxyisobutylacrylat, Hydroxyisobutylmethacrylat, Maleinsäuremonomethylester, Maleinsäuredimethylester, Maleinsäuremonoethylester, Maleinsäurediethylester, 2-Ethylhexylacrylat, 2-Ethylhexylmethacrylat, Acrylamid, Methacrylamid, N-Dimethylacrylamid, N-tert.-Butylacrylamid, Acrylnitril, Methacrylnitril, Dimethylaminoethylacrylat, Diethylaminoethylacrylat, Diethylaminoethylmethacrylat sowie die Salze der zuletzt genannten basischen Monomeren mit Carbonsäuren oder Mineralsäuren sowie die quaternierten Produkte der basischen (Meth)acrylate.

45

Außerdem eignen sich als andere copolymerisierbare Monomere Acrylamidoglykolsäure, Vinylsulfonsäure, Allylsulfonsäure, Methallylsulfonsäure, Styrolsulfonsäure, Acrylsäure-(3-sulfopropyl)ester, Methacrylsäure-(3-sulfopropyl)ester und Acrylamidomethylpropansulfonsäure sowie Phosphonsäuregruppen enthaltende Monomere wie Vinylphosphonsäure, Allylphosphonsäure und Acrylamidomethanpropanphosphonsäure. Die Säuregruppen enthaltenden Monomeren können in Form der freien Säuregruppen sowie in partiell oder in vollständig mit Basen neutralisierter Form bei der Polymerisation eingesetzt werden.

Weitere geeignete copolymerisierbare Verbindungen sind N-Vinylpyrrolidon, N-Vinylcaprolactam, N-Vinylimidazol, N-Vinyl-2-methylimidazol, N-Vinyl-4-methylimidazol, Diallylammoniumchlorid, Vinylacetat, Vinylpropionat und Styrol. Es ist selbstverständlich auch möglich, Mischungen der genannten Monomeren einzusetzen. Sofern die genannten Monomeren bei alleiniger Polymerisation keine wasserlöslichen Polymerisate ergeben, enthalten die N-Vinylformamid- und/oder N-Vinylacetamid-Einheiten enthaltenden Polymerisate diese Comonomeren nur in solchen Mengen einpolymerisiert, daß die Copolymerisate noch wasserlöslich sind. Im Gegensatz zu Wasser-in-Öl-Polymeremulsionen sind für die erfindungsgemäßen wäßrigen Dispersionen keine organischen Lösemittel erforderlich. Wie aus dem eingangs angegebenen Stand der Technik hervorgeht, sind konzentrierte Lösungen anorganischer Salze ein übliches Mittel, um wäßrige Dispersionen von wasserlöslichen Polymerisaten herzustellen. Dadurch enthalten die bekannten Dispersionen eine sehr hohe Salzfracht. Die erfindungsgemäßen wäßrigen Dispersionen von wasserlöslichen Polymerisaten sind demgegenüber praktisch salzfrei. Die wäßrigen Dispersionen wasserlöslicher Polymerisate von N-Vinylformamid und/oder N-Vinylacetamid besitzen vorzugsweise einen hohen Polymerisatgehalt und enthalten vorzugsweise Polymerisate mit hohen Molmassen bei gleichzeitig geringer Viskosität. Die Molmassen der N-Vinylformamid- und/oder N-Vinylacetamid-Einheiten enthaltenden Polymerisate betragen beispielsweise $5 \cdot 10^4$ bis $1 \cdot 10^7$, vorzugsweise $2 \cdot 10^5$ bis $1 \cdot 10^6$.

Die als Komponente (B) in den wäßrigen Dispersionen außerdem enthaltenden polymeren Dispergiermittel unterscheiden sich in der Zusammensetzung von den oben beschriebenen wasserlöslichen Polymerisaten (A). Das polymere Dispergiermittel (B) ist mit den wasserlöslichen Polymerisaten (A) unverträglich. Die mittleren Molmassen der polymeren Dispergiermittel liegen vorzugsweise in dem Bereich von 1000 bis 500 000, insbesondere bei 1500 bis 50000.

Die polymeren Dispergiermittel enthalten wenigstens eine funktionelle Gruppe, ausgewählt aus Ether-, Hydroxyl-, Carboxyl-, Sulfon-, Sulfatester-, Amino-, Imino-, tert.-Amino-, und/oder quaternären Ammoniumgruppen. Beispiele für solche Verbindungen sind:

- 5 Carboxymethylcellulose, wasserlösliche Stärke und Stärkederivate, Stärkeester, Stärkexanthogenate, Stärkeacetate, Dextran, Polyalkylenglykole, Polyvinylacetat, Polyvinylalkohol, Polyvinylpyrrolidon, Polyvinylpyridin, Polyethylenimin, Polyvinylimidazol, Polyvinylsubcinimid und Polydiallyldimethylammoniumchlorid.

10

Falls die wäßrigen Dispersionen von wasserlöslichen Polymerisaten von N-Vinylcarbonsäureamiden bei der Papierherstellung eingesetzt werden, verwendet man vorzugsweise zur Herstellung dieser Dispersionen polymere Dispergiermittel, die bei der Papierherstellung

15 weitere prozeß- oder produktverbessernde Eigenschaften aufweisen. Auf diese Weise wird es möglich, dem Papierhersteller Kombinationslösungen anzubieten. Beispielsweise können die Dispergiermittel (B) der wäßrigen Dispersionen von wasserlöslichen Polymerisaten von N-Vinylcarbonsäureamiden aus Verbindungen ausgewählt

- 20 sein, die bei der Papierherstellung als Fixiermittel, Naß- bzw. Trockenfestmittel, Dispergiermittel für anorganische Feststoffe, Antihafmittel zum besseren Release von Walzen oder Detackifier gehören, wodurch die weichen, klebrigen Verunreinigungen des Papierstoffs in spröde Ablagerungen umgewandelt werden. Bei der Papierherstellung ist es selbstverständlich möglich, weitere Prozeßhilfsmittel zusammen mit den erfindungsgemäßen wäßrigen Dispersionen einzusetzen. So kann man beispielsweise mit einer erfindungsgemäßen wäßrigen Dispersion von Poly-N-vinylformamid zusätzlich ein retentionsaktives Polyacrylamid oder Polyethylenoxid
- 25 einsetzen.
- 30

Die wäßrigen Dispersionen enthalten auf 100 Gew.-Teile Wasser 1 bis 50, vorzugsweise 5 bis 40 Gew.-Teile mindestens eines der oben angegebenen polymeren Dispergiermittel (B).

35

Gegenstand der Erfindung ist außerdem ein Verfahren zur Herstellung von wäßrigen Dispersionen von wasserlöslichen Polymerisaten des N-Vinylformamids und/oder des N-Vinylacetamids, wobei man

- 40 (A) 5 bis 80 Gew.-Teile N-Vinylformamid und/oder N-Vinylacetamid gegebenenfalls zusammen mit anderen monoethylenisch ungesättigten Monomeren, die damit wasserlösliche Polymerisate bilden, und

45

(B) 1 bis 50 Gew.-Teile mindestens eines polymeren Dispergiermittels, das mit den aus den Monomeren (A) entstehenden Polymeren in wäßriger Lösung unverträglich ist,

5 in 100 Gew.-Teilen Wasser bei Temperaturen von 30 bis 95°C in Gegenwart von 0,001 bis 5,0 Gew.-%, bezogen auf die eingesetzten Monomeren, radikalisch polymerisiert.

In der bevorzugten Ausführungsform des Verfahrens polymerisiert
10 man

(A) 10 bis 50 Gew.-Teile N-Vinylformamid und/oder N-Vinylacetamid
gegebenenfalls zusammen mit anderen monoethylenisch ungesättigten Monomeren, die damit wasserlösliche Polymerisate bilden, und
15

(B) 5 bis 40 Gew.-Teile mindestens eines polymeren Dispergiermittels, das mit den aus den Monomeren (A) entstehenden Polymeren in wäßriger Lösung unverträglich ist
20

in 100 Gew.-Teilen Wasser bei Temperaturen von 40 bis 70°C mit 0,5 bis 2,0 Gew.-%, bezogen auf die bei der Polymerisation eingesetzten Monomeren, an Azoverbindungen, die unter den Polymerisationsbedingungen in Radikale zerfallen.

25

Die Monomeren werden erfindungsgemäß radikalisch polymerisiert, d.h. man verwendet Polymerisationsinitiatoren, die unter den Polymerisationsbedingungen Radikale bilden. Geeignete Verbindungen dieser Art sind beispielsweise Wasserstoffperoxid, Peroxide, Hydroperoxide, Redoxkatalysatoren und nicht oxidierend wirkende Initiatoren wie Azoverbindungen, die unter den Polymerisationsbedingungen in Radikale zerfallen. Geeignete Azoverbindungen sind beispielsweise 2,2'-Azo-bis(2-amidionopropan)dihydrochlorid, 2,2'-Azo-bis(N,N'-dimethylenisobutyramidin)dihydrochlorid, 35 2,2'-Azo-bis(2,4-dimethylvaleronitril), 2,2'-Azo-bis[2-methyl-N-(2-hydroxyethyl)-propionamid] oder 2,2'-Azo-bis-isobutyronitril. Es ist selbstverständlich auch möglich, Mischungen verschiedener Initiatoren einzusetzen. Besonders bevorzugt ist ein Herstellverfahren für die wäßrigen Dispersionen von wasserlöslichen Polymerisaten, wobei man
40

(A) N-Vinylformamid gegebenenfalls zusammen mit anderen monoethylenisch ungesättigten Monomeren und

45 (B) Polyethylenglykol, Polyvinylpyrrolidon oder deren Mischungen

- bei Temperaturen von 40 bis 55°C mit wasserlöslichen Azostartern polymerisiert. Als polymere Dispergiermittel (B) kommen vorzugsweise Polyethylenglykol, Polypropylenglykol, Copolymerisate aus Ethylenglykol und Propylenglykol, Polyvinylacetat, Polyvinylalkohol, Polyvinylpyridin, Polyvinylimidazol, Polyvinylsuccinimid, Polydiallyldimethylammoniumchlorid, Polyethylenimin und deren Mischungen in Betracht. Die Molmassen dieser Polymeren betragen vorzugsweise 1500 bis 50000.
- 10 Falls Polymerdispersionen und Polymerisate mit niedrigen Molekulargewichten gewünscht werden, kann man beispielsweise die Initiator Mengen, die bei der Polymerisation üblicherweise eingesetzt werden, erhöhen, so daß man auch Initiator Mengen einsetzen kann, die außerhalb des oben angegebenen Bereichs für die Initiator Mengen liegen. Wäßrige Dispersionen von niedrigmolekularen Homo- und Copolymerisaten der in Betracht kommenden Vinylcarbon-säureamide können auch dadurch erhalten werden, daß man die Polymerisation in Gegenwart von Polymerisationsreglern durchführt und gegebenenfalls gleichzeitig höhere Menge als üblicherweise erforderlich an Initiatoren einsetzt. Geeignete Polymerisationsregler sind beispielsweise Schwefel in gebundener Form enthaltende Verbindungen wie Dodecylmercaptan, Thioglykolsäure, Thioessigsäure und Mercaptoalkohole wie Mercaptoethanol, Mercaptopropanole und Mercaptobutanole. Daneben kann man als Polymerisationsregler auch Ameisensäure, Isopropanol und Hydrazin in Form von Salzen mit starken Säuren verwenden.

Die Molekulargewichte der in der dispergierten Form vorliegenden Polymerisate können auch mit Hilfe der K-Werte nach Fikentscher charakterisiert werden. Die K-Werte betragen bis zu 300 und liegen vorzugsweise in dem Bereich von 130 bis 180. Aus Lichtstreuexperimenten folgt, daß ein K-Wert von 250 einem mittleren Molekulargewicht der Polymerisate von etwa 7 000 000 Dalton entspricht.

- 35 Durch Abspaltung von Formylgruppen aus N-Vinylformamideinheiten enthaltenden Polymerisaten und durch Abspaltung der Gruppe $\text{CH}_3\text{-CO-}$ aus N-Vinylacetamideinheiten enthaltenden Polymerisaten entstehen jeweils Vinylamin-Einheiten enthaltende Polymerisate. Die Abspaltung kann partiell oder vollständig durchgeführt werden. Sofern die Hydrolyse in Gegenwart von Säuren vorgenommen wird, liegen die Vinylamin-Einheiten der Polymeren als Ammoniumsalze vor. Die Hydrolyse kann jedoch auch mit Hilfe von Basen vorgenommen werden, z.B. von Metallhydroxiden, insbesondere von Alkalimetall- und Erdalkalimetallhydroxiden. Vorzugsweise verwendet man Natriumhydroxid oder Kaliumhydroxid. In besonderen Fällen kann die Hydrolyse auch mit Hilfe von Ammoniak oder Aminen durchge-

führt werden. Bei der Hydrolyse in Gegenwart von Basen liegen die Vinylamin-Einheiten in Form der freien Basen vor.

Als Hydrolysemittel eignen sich vorzugsweise Mineralsäuren, wie
5 Halogenwasserstoffe, die gasförmig oder als wäßrige Lösung eingesetzt werden können. Vorzugsweise verwendet man konzentrierte Salzsäure, Schwefelsäure, Salpetersäure oder Phosphorsäure sowie organische Säuren, wie C₁- bis C₅-Carbonsäuren, sowie aliphatische oder aromatische Sulfonsäuren. Beispielsweise benötigt man pro
10 Formylgruppenäquivalent in den N-Vinylformamideinheiten einpolymerisiert enthaltenden Polymeren 0,05 bis 2, insbesondere 1 bis 1,5 Moläquivalente einer Säure. Die Hydrolyse der N-Vinylformamid-Einheiten verläuft bedeutend schneller als die der N-Vinylacetamid-Einheiten aufweisenden Polymerisate. Sofern man Copoly-
15 merisate der in Betracht kommenden Vinylcarbonsäureamide mit anderen Comonomeren der Hydrolyse unterwirft, so können auch die im Copolymerisat enthaltenen Comonomer-Einheiten chemisch verändert werden. So entstehen beispielsweise aus Vinylacetat-Einheiten Vinylalkohol-Einheiten. Aus Acrylsäuremethylester-Einheiten entstehen bei der Hydrolyse Acrylsäure-Einheiten und aus Acrylnitril-Einheiten werden Acrylamid- bzw. Acrylsäure-Einheiten gebildet.
20 Die Hydrolyse der N-Vinylformamid- und/oder Vinylacetamid-Einheiten der Polymerisate (A) kann zu 5 bis 100, vorzugsweise 10 bis 40 % durchgeführt werden. Obwohl die wäßrigen Dispersionen von wasserlöslichen N-Vinylcarbonsäureamiden beim Verdünnen mit
25 Wasser in Lösung gehen, wird die Dispersion bei der Hydrolyse überraschenderweise nicht zerstört. Der Teilchendurchmesser der hydrolysierten Teilchen beträgt vor bzw. nach der Hydrolyse 50 nm bis 2 µm und liegt vorzugsweise in dem Bereich von 50 nm bis 2 µm
30 und in den meisten Fällen bei 100 bis 700 nm.

Die oben beschriebenen Dispersionen, d.h. die nicht nichthydrolysierten als auch die hydrolysierten wäßrigen Dispersionen von wasserlöslichen N-Vinylcarbonsäureamiden werden als Ent-
35 wässerungs-, Flockungs- und Retentionsmittel sowie als Naß- und Trockenfestigkeitsmittel und als Fixiermittel bei der Herstellung von Papier verwendet. Die kationischen Polymeren können außerdem als Flockungsmittel für Abwässer bei der Klärschlammmentwässerung, als Flockungsmittel bei der Erzaufbereitung und der tertiären
40 Erdölförderung oder als Dispergiermittel, z.B. für anorganische und organische Pigmente, Farbstoffe, Zement oder Pflanzenschutzmittel verwendet werden. Die nicht hydrolysierten wie auch die hydrolysierten wäßrigen Dispersionen sind außerdem als Verfestigungsmittel für Papier, als Fixiermittel für lösliche und unlös-
45 lichen Störstoffe bei der Papierherstellung und als Mittel für die Papierstreicherei einsetzbar. Sie können ferner als Beschichtungsmaterial für Düngemittel und Pflanzenschutzmittel

und als Fußbodenpflegemittel eingesetzt werden. Auch in der Kosmetik, z.B. für haarkosmetische Zubereitungen, wie beispielsweise Conditioner, Haarfestiger oder als Conditioner für Hautpflegemittel sowie als Verdicker für Kosmetikformulierungen ferner als
5 Bestandteil von kosmetischen Zubereitungen für die Mundpflege sind die genannten wäßrigen hydrolysierten bzw. nicht hydrolysierten Polymerdispersionen einsetzbar.

Die K-Werte wurden nach H. Fikentscher, Cellulose-Chemie, Band
10 13, 58-64 und 71-74 (1932) in wäßriger Lösung bei 25°C und Konzentrationen, die je nach K-Wert-Bereich zwischen 0,1 % und 5 Gew.-% liegen, bestimmt. Die Viskosität der Dispersionen wurde jeweils in einem Brookfield-Viskosimeter mit einer Spindel Nr. 4 bei
20 UpM und einer Temperatur von 20°C gemessen. Die Angaben in %
15 sind Gewichtsprozent.

Beispiel 1

In ein mit Ankerrührer, Stickstoffeinleitung, Destillationsbrücke
20 und Vakuumregelung ausgestattetes 2l-Glasgefäß wurden 800 g Wasser, 5 g Natriumdihydrogenphosphat-Dihydrat, 150 g Polyvinylpyrrolidon (K-Wert 30, bestimmt in 1 %iger wäßriger Lösung) sowie 150 g Polyethylenglykol der Molmasse 1500 eingewogen und durch
Rühren zu einer homogenen Lösung verarbeitet. Man gab 500 g N-Vinylformamid zu und stellte danach durch Zusatz von 25 %iger wäßriger Natronlauge den pH-Wert der Lösung auf 6,5 ein. Man leitete
25 permanent Stickstoff durch die Reaktionsmischung und gab eine Lösung von 2,5 g 2,2'-Azobis-(2-Aminopropan)dihydrochlorid in 100 g Wasser zu und erhitze das Reaktionsgemisch zur Polymeri-
30 sation auf eine Temperatur von 50°C. Die Polymerisation wurde bei dieser Temperatur und einem Druck von 130 mbar durchgeführt, wobei die entstehende Polymerisationswärme durch Siedekühlung abgeführt wurde. Die Polymerisationszeit betrug 13 Stunden. Innerhalb
dieser Zeit wurde so viel Wasser abdestilliert, daß man eine
35 wäßrige Dispersion mit einem Feststoffgehalt von 44 % erhielt. Sie hatte eine Viskosität von 15600 mPas, einen K-Wert von 140 (gemessen als 0,1 %ige Lösung in 5 %iger wäßriger NaCl-Lösung) und einen Restmonomergehalt an N-Vinylformamid von 0,1 %.

40 Beispiel 2

In einem mit Ankerrührer, Stickstoffeinleitung, Destillationsbrücke und einer Vakuumregelung ausgestatteten 2l-Glasgefäß wurden
45 1200 g Wasser, 5 g Natriumdihydrogenphosphat-Dihydrat, 150 g Polyvinylpyrrolidon (K-Wert 30, bestimmt in 1 %iger wäßriger Lösung) sowie 150 g Polyethylenglykol der Molmasse 1500 vorgelegt. Die Mischung wurde gerührt und mit 643 g N-Vinylformamid

versetzt. Der pH-Wert der Reaktionsmischung wurde durch Zugabe von 25 %iger wäßriger Natronlauge auf 6,5 eingestellt. Man leitete kontinuierlich Stickstoff durch das Reaktionsgemisch und gab 2,5 g 2,2'-Azobis-(2-aminopropan)dihydrochlorid in Form einer Lösung in 100 g Wasser zu und erhitzte den Ansatz auf eine Polymerisationstemperatur von 50°C. Die Polymerisation wurde unter einem Druck von 130 mbar durchgeführt, wobei man innerhalb von 13 Stunden die entstehende Polymerisationswärme durch Siedekühlung abführte und so viel Wasser aus dem Reaktionsgemisch abdestillierte, daß man eine wäßrige Dispersion mit einem Feststoffgehalt von 44,1 % und einem Polyvinylformamidanteil von 25 % erhielt. Die Viskosität der wäßrigen Dispersion betrug 5800 mPas. Der K-Wert des Polymerisats betrug 148, der Restmonomergehalt lag bei 0,2 % N-Vinylformamid.

15

Beispiel 3

In der im Beispiel 1 beschriebenen Vorrichtung bereitete man zunächst eine Lösung aus 1200 g Wasser, 5 g Natriumdihydrogenphosphat-Dihydrat, 150 g Polyvinylpyrrolidon (K-Wert 30, gemessen in 1 %iger wäßriger Lösung) sowie 150 g Polyethylenglykol der Molmasse 1500, gab dann 500 g N-Vinylformamid und so viel einer 25 %igen wäßrigen Natronlauge zu, daß der pH-Wert der Lösung 6,5 betrug. Man leitete kontinuierlich Stickstoff durch die Lösung, fügte eine wäßrige Lösung von 2,5 g 2,2'-Azobis-(2-aminopropan)-dihydrochlorid in 100 g Wasser zu und erhitzte die Mischung auf eine Temperatur von 50°C. Die Polymerisation wurde unter einem Druck von 130 mbar innerhalb von 13 Stunden durchgeführt, wobei man zur Siedekühlung soviel Wasser abdestillierte, daß man eine wäßrige Polymerdispersion mit einem Feststoffgehalt von 41,0 % erhielt. Die Viskosität der Dispersion betrug 3075 mPas. Der Anteil von dispergiertem Polyvinylformamid betrug 20 %. Das Polymere hatte einen K-Wert (gemessen als 0,1 %ige Lösung in 5 %iger wäßriger NaCl-Lösung) von 138 und einen Restmonomergehalt von 0,2 %.

Beispiel 4

In der im Beispiel 1 angegebenen Vorrichtung bereitete man eine Lösung aus 1044 g Wasser, 5 g Natriumdihydrogenphosphat-Dihydrat, 200 g eines partiell verseiften Polyvinylacetats mit einem Hydrolysegrad von 86 % und 100 g Polyethylenglykol der Molmasse 1500 und fügte unter Rühren 500 g N-Vinylformamid zu. Man gab dann soviel einer 25 %igen wäßrigen Natronlauge zu, daß der pH-Wert 6,5 betrug. Man leitete Stickstoff durch das Reaktionsgemisch und gab eine Lösung von 2,5 g 2,2'-Azobis-(2-aminopropan)dihydrochlorid gelöst in 1000 g Wasser zu und erhitzte das

Reaktionsgemisch auf eine Polymerisationstemperatur von 50°C. Die Polymerisation wurde unter einem Druck von 130 mbar über einen Zeitraum von 13 Stunden und Abführen der Polymerisationswärme durch Siedekühlung durchgeführt. Man destillierte so viel Wasser ab, daß man eine wäßrige Dispersion mit einem Feststoffgehalt von 36 % erhielt. Das Polymerisat hatte einen K-Wert (gemessen bei einer Polymerkonzentration von 0,1 % in 5 %iger wäßriger NaCl-Lösung) von 130 und einen Restmonomergehalt von 0,1 %. Der Teilchendurchmesser der dispergierten Teilchen betrug 200 nm.

10

Beispiel 5

In der im Beispiel 1 angegebenen Apparatur leitete man zunächst eine wäßrige Lösung, indem man darin 836 g Wasser, 5 g Natriumdi-hydrogenphosphat-Dihydrat, 150 g eines Copolymerisates aus N-Vinylcaprolactam und N-Vinylmethylacetamid im Molverhältnis 1 : 1 mit einer Molmasse von 45000 sowie 150 g Polyethylenglykol mit einer Molmasse von 1500 vorlegte, 500 g N-Vinylformamid unter Rühren zugab und durch Zugabe von 25 %iger wäßriger Natronlauge den pH-Wert der Lösung auf 6,5 einstellte. Man leitete dann kontinuierlich Stickstoff durch die Mischung, setzte eine Lösung von 2,5 g 2,2'-Azobis-(2-aminopropan)dihydrochlorid in 100 g Wasser zu und erhitzte die Mischung auf eine Temperatur von 50°C, bei der die Polymerisation durchgeführt wurde. Gleichzeitig stellte man einen Druck von 130 mbar ein und führte die entstehende Polymerisationswärme durch Siedekühlung ab. Dabei wurde über einen Zeitraum von 13 Stunden so viel Wasser abdestilliert, daß eine wäßrige Polymerdispersion mit einem Feststoffgehalt von 43 % entstand. Der Polyvinylformamidgehalt betrug 26,9 %. Die wäßrige Lösung hatte eine Viskosität von 8700 mPas. Das Polymerisat hatte einen K-Wert (gemessen in 5 %iger wäßriger NaCl-Lösung bei einer Polymerkonzentration von 0,1 %) von 110,2 und einen Restmonomergehalt an N-Vinylformamid von 0,2 %. Die Teilchengröße des dispergierten Polymeren betrug 200 nm.

35

Beispiel 6

216,7 g der nach Beispiel 1 hergestellten wäßrigen Polymerdispersion wurden in einem 250 ml fassenden 3-Halskolben vorgelegt, der mit einem Gaseinleitungsrohr, Rückflußkühler und Rührer ausgestattet war. Unter Rühren leitete man innerhalb von 10 min 4 g gasförmigen Chlorwasserstoff ein. Das Reaktionsgemisch wurde dabei auf eine Temperatur von 50°C erwärmt und bei dieser Temperatur 5 Stunden gerührt. Danach betrug der Hydrolysegrad des Polymeren 10,1 %, d.h. daß Polymer enthielt 10,1 % Vinylamineinheiten. Durch Einleiten von 2,2 g Ammoniakgas wurde das Reaktionsgemisch neutralisiert. Der pH-Wert lag bei 7,5. Die Disper-

sion hatte eine Viskosität von 16600 mPas. Die mittlere Teilchengröße der dispergierten Teilchen betrug 250 nm. Das Polymer hatte eine Molmasse von 900000 Dalton.

5 Beispiel 7

- 206 g der nach Beispiel 3 hergestellten wäßrigen Dispersion wurden in einem 250 ml fassenden 3-Halskolben vorgelegt, der mit Gaseinleitungsrohr, Rückflußkühler und Rührer ausgestattet war.
- 10 Unter Rühren wurden dann 20,3 g Chlorwasserstoffgas innerhalb von 25 Min eingeleitet. Das Reaktionsgemisch wurde dabei auf 75°C erhitzt und anschließend 2 Stunden bei dieser Temperatur gerührt. Der Hydrolysegrad des Poly N-Vinylformamids betrug 75 %. Die Dispersion hatte eine Viskosität von 7040 mPas. Die Teilchengröße
- 15 der Dispersion betrug 300 nm. Die Molmasse des Polymeren betrug 500000 Dalton.

Beispiel 8

- 20 212 g der nach Beispiel 3 erhaltenen Dispersion wurden in einem 250 ml fassenden 3-Halskolben vorgelegt. Dann leitete man unter Rühren 2,8 g gasförmigen Chlorwasserstoff ein und erhitzte das Reaktionsgemisch auf eine Temperatur von 50°C. Die Mischung wurde anschließend 6,5 Stunden bei dieser Temperatur gerührt. Danach
- 25 betrug der Hydrolysegrad des Polymeren 8,5 %. Die wäßrige Dispersion hatte eine Viskosität von 4800 mPas. Die Teilchengröße der dispergierten Teilchen lag bei 200 nm. Das Polymer hatte eine Molmasse von $1,2 \cdot 10^6$ Dalton.

30 Beispiel 9

- 217,8 g der nach Beispiel 3 hergestellten Polymerdispersion wurden in einem 250 ml fassenden 3-Halskolben vorgelegt. Danach leitete man unter Rühren 8 g gasförmigen Chlorwasserstoff ein und
- 35 erhitzte das Reaktionsgemisch auf 50°C. Die Mischung wurde 7 Stunden bei dieser Temperatur gerührt. Danach betrug der Hydrolysegrad des Polymeren 27,4 %. Die wäßrige Dispersion hatte eine Viskosität von 4950 mPas. Die Teilchengröße der dispergierten Teilchen betrug 370 nm, die Molmasse $1,07 \cdot 10^6$ Dalton.

40

Anwendungstechnische Beispiele

Bestimmung der Entwässerungszeit

- Die Entwässerungszeit wurde in einem Schopper-Riegler-Testgerät
- 45 bestimmt, indem man 1 l der zu prüfenden Faserstoffaufschlammung

darin entwässerte und die Entwässerungszeit jeweils nach einem Durchlauf von 700 ml Wasser ermittelte.

Optische Durchlässigkeit des Siebwassers

- 5 Die optische Durchlässigkeit des Siebwassers ist ein Maß für die Retention von Fein- und Füllstoffen. Sie wurde mit Hilfe eines Photometers bestimmt und in Prozent angegeben. Je höher der Wert für die optische Durchlässigkeit ist, desto besser ist die Retention. Folgende Einsatzstoffe wurden verwendet:

10

Zum Vergleich mit dem Stand der Technik dienten die Polymeren I und II.

Polymer I:

15

Polyamidoamin aus Adipinsäure und Diethylentriamin, gepfropft mit Ethylenimin und vernetzt mit α,ω -Dichloropolyethylenglykolether (kationisches Entwässerungs- und Retentionsmittel gemäß US-A 4 144 123).

20

Polymer II:

Handelsübliches kationisches Copolymerisat aus 70 % Acrylamid und 30 % Dimethylaminoethylacrylchlorid, K-Wert des Copolymeren

25 250.

Polymer III:

Handelsübliches kationisches Polyacrylamid, (Praesterat® K 350)

30

Erfindungsgemäß zu verwendende Polymere:

Polymer IV:

- 35 Wäßrige Dispersion, die nach Beispiel 8 erhalten wurde (Copolymer aus 91,5 % N-Vinylformamid-Einheiten und 8,5 % Vinylamin-Einheiten).

Beispiel 10

40

Man stellte eine Pulpe mit einer Stoffdichte von 2 g/l aus deinktem Altpapier her und gab zum Stoff zusätzlich noch 0,2 g/l China-Clay. Der Papierstoff hatte einen pH-Wert von 7. Man bestimmte zunächst die Entwässerungsgeschwindigkeit und danach die optische

45 Durchlässigkeit des Siebwassers. Der Nullwert der Entwässerungszeit betrug 79 s. Danach setzte man die in den Tabellen 1 und 2 angegebenen Polymere in Mengen von 0,02, 0,04 und 0,08 %, bezogen

14

auf trockenen Faserstoff, zur Faserstoffsuspension zu und bestimmte die Entwässerungszeiten und die optische Durchlässigkeit der Siebwässer. Dabei wurden die in den Tabellen 1 und 2 angegebenen Resultate ermittelt.

5

Entwässerungszeit [s]

	Zusatz [%] 0,02	Polymer 0,04	zum Papierstoff 0,08
10 Polymer I	55	40	28
Polymer II	33	25	18
Polymer III	43	32	23
Polymer IV	39	30	23

15

Optische Durchlässigkeit [%]

	Zusatz [%] 0,02	Polymer 0,04	zum Papierstoff 0,08
20 Polymer I	51	63	77
Polymer II	73	86	93
Polymer III	62	75	86
25 Polymer IV	67	74	83

30

35

40

45

Patentansprüche

1. Wäßrige Dispersionen von wasserlöslichen Polymerisaten des N-Vinylformamids und/oder des N-Vinylacetamids, dadurch gekennzeichnet, daß die Dispersionen, bezogen auf 100 Gew.-Teile Wasser,
 - (A) 5 bis 80 Gew.-Teile eines wasserlöslichen N-Vinylformamid- und/oder N-Vinylacetamid-Einheiten enthaltenden Polymerisats mit Teilchengrößen von 50 nm bis 2 µm und
 - (B) 1 bis 50 Gew.-Teile mindestens eines polymeren Dispergiermittels enthalten, das mit den wasserlöslichen Polymerisaten (A) in wäßriger Lösung unverträglich ist.
2. Wäßrige Dispersionen von wasserlöslichen Polymerisaten nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Dispersionen, bezogen auf 100 Gew.-Teile Wasser,
 - (A) 10 bis 50 Gew.-Teile eines wasserlöslichen N-Vinylformamid- und/oder eines N-Vinylacetamid-Einheiten enthaltenden Polymerisats und
 - (B) 5 bis 40 Gew.-Teile mindestens eines polymeren Dispergiermittels enthalten, das mit den wasserlöslichen Polymerisaten (A) in wäßriger Lösung unverträglich ist.
3. Wäßrige Dispersionen von wasserlöslichen Polymerisaten nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Dispersionen als Komponente (A) Homopolymerisate des N-Vinylformamids enthalten.
4. Wäßrige Dispersionen von wasserlöslichen Polymerisaten nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die N-Vinylformamid- und/oder Vinylacetamid-Einheiten der Polymerisate (A) durch Hydrolyse mit Säuren oder Basen teilweise oder vollständig in Vinylamin-Einheiten enthaltende Polymerisate überführt worden sind.
5. Verfahren zur Herstellung von wäßrigen Dispersionen von wasserlöslichen Polymerisaten des N-Vinylformamids und/oder des N-Vinylacetamids, dadurch gekennzeichnet, daß man

- 5 (A) 5 bis 80 Gew.-Teile N-Vinylformamid und/oder N-Vinylacetamid gegebenenfalls zusammen mit anderen monoethylenisch ungesättigten Monomeren, die damit wasserlösliche Polymerisate bilden, und
- 10 (B) 1 bis 50 Gew.-Teile mindestens eines polymeren Dispergiermittels, das mit den aus den Monomeren (A) entstehenden Polymeren in wäßriger Lösung unverträglich ist,
- in 100 Gew.-Teilen Wasser bei Temperaturen von 30 bis 95°C in Gegenwart von 0,001 bis 5,0 Gew.-%, bezogen auf die eingesetzten Monomeren, radikalisch polymerisiert.
6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß man
- 15 (A) 10 bis 50 Gew.-Teile N-Vinylformamid und/oder Vinylacetamid gegebenenfalls zusammen mit anderen monoethylenisch ungesättigten Monomeren, die damit wasserlösliche Polymerisate bilden, und
- 20 (B) 5 bis 40 Gew.-Teile mindestens eines polymeren Dispergiermittels, das mit den aus den Monomeren (A) entstehenden Polymeren in wäßriger Lösung unverträglich ist,
- 25 in 100 Gew.-Teilen Wasser bei Temperaturen von 40 bis 70°C mit 0,5 bis 2,0 Gew.-%, bezogen auf die bei der Polymerisation eingesetzten Monomeren, an Azoverbindungen polymerisiert, die unter den Polymerisationsbedingungen in Radikale zerfallen.
- 30 7. Verfahren nach Anspruch 5 oder 6, dadurch gekennzeichnet, daß man als polymere Dispergiermittel (B) Polyethylenglykol, Polypropylenglykol, Copolymerisate aus Ethylenglykol und Propylenglykol, Polyvinylacetat, Polyvinylalkohol, Polyvinylpyridin, Polyvinylimidazol, Polyvinylsuccinimid, Polydiallyldimethylammoniumchlorid, Polyethylenimin und deren Mischungen einsetzt.
- 35 8. Verfahren nach einem der Ansprüche 5 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß man
- 40 (A) N-Vinylformamid gegebenenfalls zusammen mit anderen monoethylenisch ungesättigten Monomeren und
- 45 (B) Polyethylenglykol, Polyvinylpyrrolidon oder deren Mischungen

bei Temperaturen von 40 bis 55°C mit wasserlöslichen Azo-
startern polymerisiert.

9. Verwendung der wäßrigen Dispersionen von wasserlöslichen Po-
lymeren nach den Ansprüchen 1 bis 4 als Entwässerungs-,
Flockungs- und Retentionsmittel sowie als Naß- und Trockenfe-
stigmitteln und als Fixiermittel bei der Herstellung von
Papier.

10

15

20

25

30

35

40

45

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 99/08284

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C08F26/02 C08F8/12 D21H17/37 D21H21/10

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 C08F D21H C08J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, X	WO 98 54234 A (NALCO CHEMICAL CO) 3 December 1998 (1998-12-03) claims 1-23 page 29 page 32-34 examples 1-4 page 4, line 5 — -/-	1-7, 9

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

6 March 2000

Date of mailing of the international search report

21/03/2000

Name and mailing address of the ISA
European Patent Office, P.B. 5618 Patentplan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Rose, E

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

EP 99/08284

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, X	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 131, no. 12, 20 September 1999 (1999-09-20) Columbus, Ohio, US; abstract no. 158334, NISHIMURA, AKIKO ET AL: "Aqueous dispersion vinylamine polymer and its manufacture" XP002131536 abstract & JP 11 228704 A (KURITA WATER INDUSTRIES, LTD., JAPAN; MITSUBISHI CHEMICAL INDUSTRIES LT) 24 August 1999 (1999-08-24)	1, 2, 4-6, 8, 9
Y	US 5 290 880 A (MOENCH DIETMAR ET AL) 1 March 1994 (1994-03-01) claims 1, 3, 7, 8 example 9	1-9
Y	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 121, no. 8, 22 August 1994 (1994-08-22) Columbus, Ohio, US; abstract no. 84100, UYAMA, HIROSHI ET AL: "Dispersion polymerization of N-vinylformamide in polar media. Preparation of monodisperse hydrophilic polymer particles" XP002131537 abstract & POLYM. J. (TOKYO) (1994), 26(7), 858-63	1-9
A	US 5 720 888 A (KUO LAWRENCE LU ET AL) 24 February 1998 (1998-02-24) claim 1 example 1 column 10, line 63-65	1-9
A	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 128, no. 10, 9 March 1998 (1998-03-09) Columbus, Ohio, US; abstract no. 115786, MIYASHIMA, TORU: "Manufacture of polymer liquid dispersions with good handling property and stability for organic sludge floculants and paper additives" XP002131404 abstract & PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1998, no. 05, 30 April 1998 (1998-04-30) & JP 10 007722 A (HYMO CORP), 13 January 1998 (1998-01-13) abstract	1-9

-/-

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.
EP 99/08284

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	YUAMA, HIROSHI ET AL: "Preparation of monodisperse poly(N- vinylformamide) particles by dispersion polymerization in methanol solvent", CHEM. LETT. (1993), 2 261-2 XP000876971	1-9
A	EP 0 510 246 A (SHOWA DENKO KK) 28 October 1992 (1992-10-28) claims 1,5,7 example 1	1-9
A	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 127, no. 1, 7 July 1997 (1997-07-07) Columbus, Ohio, US; abstract no. 5731, MURANO, MASAYUKI ET AL: "Manufacture of vinylamine-based polymer aqueous dispersions" XP002131405 abstract & JP 09 071659 A (KURITA WATER INDUSTRIES, LTD., JAPAN) 18 March 1997 (1997-03-18)	1-9

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

EP 99/08284

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9854234	A	03-12-1998	AU 7259998 A	30-12-1998
JP 11228704	A	24-08-1999	NONE	
US 5290880	A	01-03-1994	DE 4007312 A	12-09-1991
			JP 2951014 B	20-09-1999
			JP 6122712 A	06-05-1994
US 5720888	A	24-02-1998	US 5529699 A	25-06-1996
			AU 696100 B	03-09-1998
			AU 5712396 A	07-11-1996
			BR 9608436 A	09-03-1999
			CA 2216847 A	24-10-1996
			EP 0821704 A	04-02-1998
			JP 11504055 T	06-04-1999
			NO 974755 A	16-12-1997
			NZ 307701 A	25-02-1999
			WO 9633228 A	24-10-1996
			US 5700893 A	23-12-1997
			US 5473033 A	05-12-1995
			US 5516852 A	14-05-1996
			US 5681912 A	28-10-1997
			ZA 9407867 A	22-05-1995
EP 0510246	A	28-10-1992	JP 4323213 A	12-11-1992
			DE 69122377 D	31-10-1996
			DE 69122377 T	10-04-1997
			US 5338815 A	16-08-1994
			US 5280095 A	18-01-1994
JP 9071659	A	18-03-1997	NONE	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Abkürzungszeichen

EP 99/08284

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C08F26/02 C08F8/12 D21H17/37 D21H21/10

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationsymbole)

IPK 7 C08F D21H C08J

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der Internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
P, X	WO 98 54234 A (NALCO CHEMICAL CO) 3. Dezember 1998 (1998-12-03) Ansprüche 1-23 Seite 29 Seite 32-34 Beispiele 1-4 Seite 4, Zeile 5 — -/-	1-7, 9

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"A" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der Internationalen Recherche

6. März 2000

Abenddatum des internationalen Recherchenberichts

21/03/2000

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Rose, E

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
P,X	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 131, no. 12, 20. September 1999 (1999-09-20) Columbus, Ohio, US; abstract no. 158334, NISHIMURA, AKIKO ET AL: "Aqueous dispersion vinylamine polymer and its manufacture" XP002131536 Zusammenfassung & JP 11 228704 A (KURITA WATER INDUSTRIES, LTD., JAPAN; MITSUBISHI CHEMICAL INDUSTRIES LT) 24. August 1999 (1999-08-24)	1,2,4-6, 8,9
Y	US 5 290 880 A (MOENCH DIETMAR ET AL) 1. März 1994 (1994-03-01) Ansprüche 1,3,7,8 Beispiel 9	1-9
Y	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 121, no. 8, 22. August 1994 (1994-08-22) Columbus, Ohio, US; abstract no. 84100, UYAMA, HIROSHI ET AL: "Dispersion polymerization of N-vinylformamide in polar media. Preparation of monodisperse hydrophilic polymer particles" XP002131537 Zusammenfassung & POLYM. J. (TOKYO) (1994), 26(7), 858-63	1-9
A	US 5 720 888 A (KUO LAWRENCE LU ET AL) 24. Februar 1998 (1998-02-24) Anspruch 1 Beispiel 1 Spalte 10, Zeile 63-65	1-9
A	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 128, no. 10, 9. März 1998 (1998-03-09) Columbus, Ohio, US; abstract no. 115786, MIYASHIMA, TORU: "Manufacture of polymer liquid dispersions with good handling property and stability for organic sludge flocculants and paper additives" XP002131404 Zusammenfassung & PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1998, no. 05, 30. April 1998 (1998-04-30) & JP 10 007722 A (HYMO CORP), 13. Januar 1998 (1998-01-13) Zusammenfassung	1-9

-/--

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	YUAMA, HIROSHI ET AL: "Preparation of monodisperse poly(N- vinylformamide) particles by dispersion polymerization in methanol solvent", CHEM. LETT. (1993), 2 261-2 XP000876971	1-9
A	EP 0 510 246 A (SHOWA DENKO KK) 28. Oktober 1992 (1992-10-28) Ansprüche 1,5,7 Beispiel 1	1-9
A	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 127, no. 1, 7. Juli 1997 (1997-07-07) Columbus, Ohio, US; abstract no. 5731, MURANO, MASAYUKI ET AL: "Manufacture of vinylamine-based polymer aqueous dispersions" XP002131405 Zusammenfassung & JP 09 071659 A (KURITA WATER INDUSTRIES, LTD., JAPAN) 18. März 1997 (1997-03-18)	1-9

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichung  zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

EP 99/08284

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 9854234 A	03-12-1998	AU 7259998 A	30-12-1998
JP 11228704 A	24-08-1999	KEINE	
US 5290880 A	01-03-1994	DE 4007312 A	12-09-1991
		JP 2951014 B	20-09-1999
		JP 6122712 A	06-05-1994
US 5720888 A	24-02-1998	US 5529699 A	25-06-1996
		AU 696100 B	03-09-1998
		AU 5712396 A	07-11-1996
		BR 9608436 A	09-03-1999
		CA 2216847 A	24-10-1996
		EP 0821704 A	04-02-1998
		JP 11504055 T	06-04-1999
		NO 974755 A	16-12-1997
		NZ 307701 A	25-02-1999
		WO 9633228 A	24-10-1996
		US 5700893 A	23-12-1997
		US 5473033 A	05-12-1995
		US 5516852 A	14-05-1996
		US 5681912 A	28-10-1997
		ZA 9407867 A	22-05-1995
EP 0510246 A	28-10-1992	JP 4323213 A	12-11-1992
		DE 69122377 D	31-10-1996
		DE 69122377 T	10-04-1997
		US 5338815 A	16-08-1994
		US 5280095 A	18-01-1994
JP 9071659 A	18-03-1997	KEINE	

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☐ **BLACK BORDERS**

☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**

☒ **FADED TEXT OR DRAWING**

☒ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**

☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**

☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**

☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**

☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**

☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**

☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.